



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 102 01 596 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 11 D 17/00

⑳ Aktenzeichen: 102 01 596.1
㉔ Anmeldetag: 16. 1. 2002
㉕ Offenlegungstag: 31. 7. 2003

DE 102 01 596 A 1

㉚ Anmelder:
NANOGATE Technologies GmbH, 66121
Saarbrücken, DE

㉜ Vertreter:
Pietruk, C., Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 76229 Karlsruhe

㉚ Erfinder:
Jonschker, Gerhard, Dr., 66583 Spiesen-Elversberg,
DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Reinigungsmittel

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Reinigungsmittel für harte anorganische Oberflächen, insbesondere Gläser, insbesondere Fensterglas und/oder glasierte Kacheln und dergleichen und/oder Kunststoffoberflächen wie etwa an Schranktüren, TV-Geräten, Fensterrahmen und dergleichen, insbesondere auf wäßriger Basis, mit Lösungsmitteln, insbesondere organischen Lösungsmitteln, gegebenenfalls anorganischen oder organischen Tensiden, gegebenenfalls Geruchsstoffen und Hilfsmitteln. Hierbei ist vorgesehen, daß die Hilfsmittel Nanopartikel umfassen.

DE 102 01 596 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft das oberbegrifflich Beanspruchte und befaßt sich somit mit der Verbesserung von Reinigern.

[0002] Reinigungsmittel dienen dazu, die Entfernung von Schmutz von einer Oberfläche zu erleichtern und eine langanhaltend möglichst sauber wirkende Oberfläche schaffen zu können. Dazu ist es erforderlich, zum einen Schmutz gut von der Oberfläche entfernen zu können, sei es chemisch und/oder mechanisch, und zum anderen eine Neuverschmutzung zu verhindern. Die Art der erwarteten Verschmutzungen und die Art der Oberfläche bestimmen dabei, welche Reinigungsmittel jeweils besonders bevorzugt sind.

[0003] Für Fenster, Glasfassaden und dergl. sind eine Reihe von Haushaltsreinigern im Handel, die neben Alkoholen wie Isopropanol oder dergl. Tenside enthalten, um Schmutz zu lösen und später ein Abperlen von Wasser, wie Regen, zu erleichtern. Ein Beispiel für derartige Reiniger ist das unter der Bezeichnung "Sidolin" im Handel am Anmeldetag vertriebene Produkt.

[0004] Es ist stets erwünscht, die Reinigungsleistung noch zu verbessern, einen bei gleicher Reinigungsleistung besser umweltverträglichen Reiniger bereitzustellen und/oder einen länger Sauberkeit bewirkende Reiniger bereitzustellen.

[0005] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, Neues für die gewerbliche Anwendung bereitzustellen.

[0006] Die Lösung dieser Aufgabe wird in unabhängiger Form beansprucht. Bevorzugte Ausführungsformen finden sich in den Unteransprüchen.

[0007] Beim Austesten dieser alternativen Reiniger wurde subjektiv festgestellt, dass die Reinigungsleistung solcher Zusammensetzung überraschend hoch war. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass so gereinigte Oberflächen nahezu vollständig und gleichmäßig mit Wasser benetzt werden, was auf eine sehr gründliche Entfernung von oleophilem Schmutz schließen lässt. Diese gleichmäßige Benetzung von Wasser hat auch besondere Vorteile, wenn die Außenfensterscheiben beschichtet werden. Durch Regen benetzte Fensterscheiben zeigen nicht das übliche Tropfenbild, sondern einen geschlossenen Wasserfilm und trocknen sehr viel schneller als herkömmlich gereinigte Fensterscheiben ohne Nanopartikel.

[0008] Diese Beobachtungen können womöglich dadurch erklärt werden, dass die Nanopartikel zweierlei Funktion in dem Reiniger übernehmen. Zum einen wirken sie als äußerst mildes Abrasivum, um festhaftenden Schmutz von der Oberfläche zu entfernen und zum anderen können die Nanopartikel gelösten Schmutz, ähnlich wie Tenside, an der Oberfläche besetzen und umhüllen und somit eine Rückverschmutzung effektiv vermeiden. Darüber hinaus können bei einem Verdampfen des Reinigungsmittels Nanopartikel in die mikroskopischen Unebenheiten der Glasoberfläche eingelagert werden, wobei sie den Angriffsfläche für eine nachfolgende Verschmutzung erniedrigen.

[0009] Ein weiterer Zusatznutzen der verwendeten Nanopartikel ergibt sich daraus, dass Nanopartikel, die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels auf der Oberfläche in einem extrem dünnen Film zurückbleiben, einerseits eine Art Abstandhalter für nachfolgende Verschmutzungen darstellen, die sich so nicht mehr direkt an der Oberfläche des Glases festsetzen können und andererseits durch den Aufbau eines mikroporösen Netzwerkes unter Ausnutzung des Kapillarkondensationseffektes einen hydrophilen Effekt bewirken. Dabei wird Wasser, das die Glasoberfläche benetzt, in die mikroskopisch kleinen Kapillaren hinein gesogen, was zu einer unmittelbaren Spreitung des Wassertropfens

führt.

[0010] Als Nanopartikel kommen in Frage: wässrige oder alkoholische Dispersionen von SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CeO_2 , AlOOH oder Mischoxide. In einem besonders bevorzugten Falle werden TiO_2 Nanopartikel verwendet, die dann noch einen weiteren Zusatznutzen ausüben, nämlich eine photokatalytische Wirkung, die auf der gereinigten Glasoberfläche organische Verunreinigungen mit Sonnenlicht zersetzen kann.

[0011] Die beschriebenen Nanopartikel werden typischerweise in einem Gehalt von 0,1–10% zugesetzt, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,5–3%. Die Nanopartikel können zusätzlich oberflächenmodifiziert sein, um die Stabilität in einer Reinigerzusammensetzung zu gewährleisten. Diese Stabilisierungsmittel können ausgewählt sein aus der Gruppe der Silane, der Tenside, der Betaine oder, allgemeiner formuliert, alle dem Fachmann bekannten Methoden Nanopartikel in einer Lösung zu stabilisieren. Besonders bevorzugt werden im Falle von SiO_2 Betaine, insbesondere die Muttersubstanz Betain selbst. Im Falle von TiO_2 werden bevorzugt Ethanolamine, hier besonders bevorzugt Diethanolamin eingesetzt. Bei der Herstellung der Reinigerzusammensetzung werden die Nanoteilchen zu einem Zeitpunkt zugesetzt, der von einem Fachmann einfach durch einen Reihenversuch festgestellt werden kann. Üblicherweise wird die Nanoteilchendispersion zuerst auf einen Feststoffgehalt von ca. 5–10% verdünnt und anschließend mit den restlichen Komponenten gemischt, dies dient dazu, um die Stabilisierung der Nanoteilchendispersion durch erhöhte Fremdionenkonzentration nicht zu gefährden. In einem besonders bevorzugten Fall werden die Nanoteilchendispersion zuerst auf 5 Gewichtsprozent mit Wasser verdünnt, bevor die restlichen Komponenten zugegeben werden.

[0012] Es ist auch möglich und wünschenswert die Nanoteilchen bzw. Nanostrukturen bei der Reinigerherstellung erst in situ zu bilden. Dazu können reaktive Substanzen wie z. B. Silane, Metallalkoxide oder andere Prekursoren für die Bildung von Nanoteilchen bei der Herstellung der Reinigerlösung, in eine dem Fachmann bekannten Art und Weise mit Wasser umgesetzt werden, so dass eine stabile Nanoteilchendispersion mit einem Feststoffgehalt in dem beschriebenen Bereich entsteht.

[0013] Dieses Vorgehen hat sich insbesondere bei der Verwendung von Titanoxid-Nanoteilchen bewährt. Hier kann man z. B. von dem Titandiethanolaminkomplex ausgehen, den man durch einfaches Zusammengießen von Titanetraaisopropylat mit Diethanolamin in einem gewünschten Verhältnis erhält. Abhängig von dem Verhältnis von Metallalkoxid (in diesem Fall Titanetraaisopropylat und Komplexbildner) kann man die Teilchengröße der entstehenden Nanostrukturen präzise einstellen. Bei diesem Prozess müssen nicht unbedingt runde oder dichtgepackte Nanostrukturen entstehen, sondern es ist durchaus auch möglich und wünschenswert, dass unregelmäßige und locker gepackte Nanostrukturen entstehen.

[0014] Diese sind, insbesondere bei hochbrechenden Materialien wie Titanoxid oder Zirkonoxid dann eher transparent. Allgemein wird man bei der Auswahl der Nanostrukturen die in den beschriebenen Reinigern eingesetzt werden sollen, darauf achten, dass die Größe der Nanoteilchen einen gewissen Grenzwert Nicht überschreiten, um Trübungen zu vermeiden. Abhängig von dem Brechungsindex der verwendeten Nanostrukturen erscheint 2–20 Nanometer ein geeigneter Wert. Es ist allerdings prinzipiell auch möglich bis zum 100 Nanometer große Teilchen einzusetzen.

Vergleichsbeispiel 1

[0015] In einem Becherglas werden 95,1 g Wasser und 4,9 g Isopropanol zehn Minuten gerührt und dann durch einen 0,8 µm Filter in eine Standard Pumptriggerflasche eingefüllt. Eine normal verschmutzte Außenfensterscheibe wird mit dem so angesetzten Reiniger unter Zuhilfenahme von Einwegküchenpapier in üblicher Art und Weise gereinigt. Nach der Reinigung wird ein Benetzungstest mit reinem destilliertem Wasser und einer Sprühflasche durchgeführt. Dabei zeigt sich, dass die Glasoberfläche fast vollständig mit dem Wasser benetzt wird und recht schnell und fleckenlos eintrocknet. Nach einer Woche Lagerung unter Raumbedingungen wird der Test wiederholt. Dabei zeigt sich, dass die Glasoberfläche das sonst übliche Benetzungsbild zeigt. Der Wasserfilm spreitet nicht flächig, sondern bildet vereinzelt unregelmäßige Inseln, die entsprechend langsamer abtrocknen.

Vergleichsbeispiel 2

[0016] 9 g Kieselsol (Fa. Bayer, Levasil 300/30) werden mit 85,9 g deionisiertem Wasser und anschließend mit 5 g Isopropanol verdünnt, anschließend wird diese Lösung 0,1 g Natriumdodecylsulfat eingebracht, durch einen 1 µm Filter in eine Standard Pumptriggerflasche abgefüllt und zur Reinigung einer Fensterscheibe wie im Vergleichsbeispiel 1 benutzt. Es zeigt sich, dass die Reinigungsleistung der Nanopartikel enthaltenden Mischung deutlich besser ist, als bei dem Vergleichsbeispiel 1. Nach der Reinigung wird der Benetzungstest mit einer Wasserspritzflasche durchgeführt. Dabei wird die Glasscheibe vollflächig und restlos mit einem geschlossenen Wasserfilm benetzt und zeigt ein sehr homogenes Ablaufverhalten und sehr schnelle Trocknung. Die Wiederholung des Testes nach einer Woche wie im Vergleichsbeispiel 1 zeigt, dass hier im Gegensatz zu Beispiel 1 der hydrophile Effekt erhalten geblieben ist und die Glasoberfläche fast vollständig von einem Wasserfilm bedeckt ist und sehr schnell abtrocknet.

Vergleichsbeispiel 3

Herstellung eines Titandiethanolaminkomplexes

[0017] In einem 3-Hals-Kolben mit aufgesetztem KPG-Rührer wird ein mol Titantetraisopropylat mit 2,5 mol Diethanolamin unter heftigem Rühren gemischt. Dabei erwärmt sich die Mischung auf etwa 70 Grad Celsius. Nach Abkühlen der Mischung und 24 Std. Lagerzeit werden 10 g des so hergestellten Titandiethanolaminkomplexes mit 20 g Isopropanol und 2 g Wasser gemischt. Nachdem die Mischung 30 min. bei Raumtemperatur gerührt hat, wird auf 60 Grad Celsius erwärmt und weitere 2 g Wasser zugegeben. Nach weiteren 15 min. Rühren werden nun innerhalb von 30 min. langsam 200 g Wasser zugegeben und dabei die Temperatur auf 60 Grad Celsius gehalten. Anschließend wird die Temperatur auf 80 Grad Celsius erhöht und weitere 500 g Wasser beigegeben, die Mischung wird nun noch 30 min. am Rückfluss gekocht, nach Abkühlen durch einen 1 µm Filter filtriert und in einen Pumptrigger abgefüllt. Wie in den vorangegangenen Beispielen wird eine Glasscheibe mit der Mischung gereinigt. Es fällt dabei auf, dass trotz der Abwesenheit von Tensid eine ausgeprägte Reinigungswirkung vorhanden ist. Nach der Reinigung zeigt die so gereinigte Glasoberfläche einen Antibeschlageffekt. Beim Wasserbenetzungstest zeigt sich, dass die Glasoberfläche vollständig und gleichmäßig benetzt wird und sehr schnell abtrocknet. Beim Wiederholungstest nach einer Woche zeigt sich, dass die

Glasoberfläche immer noch vollflächig benetzt und nahezu keine Veränderung gegenüber dem frisch gereinigten Zustand zeigt. Ein Antibeschlageffekt ist allerdings nicht mehr festzustellen.

Vergleichsbeispiel 4

[0018] Es wird wie im Bspl. 2 verfahren, nur wird dem Kieselsol zusätzlich noch 1 g Betain zugegeben. Diese Mischung zeichnet sich im Vergleich zum Bspl. 2 durch eine erhöhte Stabilität aus.

Patentansprüche

1. Reinigungsmittel für harte anorganische Oberflächen, insbesondere Gläser, insbesondere Fensterglas und/oder glasierte Kacheln und dergl. und/oder Kunststoffoberflächen wie etwa an Schranktüren, TV-Geräten, Fensterrahmen und dergl., insbesondere auf wässriger Basis, mit Lösungsmitteln, insbesondere organischen Lösungsmitteln, gegebenenfalls anorganischen oder organischen Tensiden, gegebenenfalls Geruchsstoffen und Hilfsmitteln, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Hilfsmittel Nanopartikel umfassen.
2. Reinigungsmittel nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Nanopartikel durch Oxide und/oder Hydroxide gebildet sind und/oder diese umfassen.
3. Reinigungsmittel nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Nanopartikel ausgewählt sind aus SiO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, AlOOH und/oder Mischoxiden.
4. Reinigungsmittel nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Nanopartikel photokatalytischaktiv sind.
5. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen 0,1 und 10% Nanopartikel enthalten sind.
6. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß oberflächenmodifizierte Nanopartikel enthalten sind.
7. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Reinigungsmittelstabilitätssteigerung oberflächenmodifizierte Nanopartikel enthalten sind.
8. Reinigungsmittel nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß Nanopartikel enthalten sind, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Silane, Tenside, Betaine, insbesondere Ethanolamine für "Tio", insbesondere Diethanolamin.

- Leerseite -